

MOISTURE-CURING RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP3047825**Publication date:** 1991-02-28**Inventor:** HIGUCHI TOSHIHIKO; NAKANO YASUHIKO; KUNII NOBUAKI; YAMAGUCHI YOSHIVUKI; OZAWA SHIGEYUKI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- International:** C08G65/48; C08G18/50; C08G18/77; C08G18/83;
C08G65/32; C08L71/02; C08G18/00; C08G65/00;
C08L71/00; (IPC1-7): C08G18/77; C08G18/83;
C08G65/48**- european:****Application number:** JP19890310734 19891201**Priority number(s):** JP19890310734 19891201; JP19890089827 19890411;
JP19880310149 19881209**Report a data error here****Abstract of JP3047825**

PURPOSE: To provide the subject composition containing a hydrolyzable silyl group-containing polyether compound prepared by bonding the hydrolyzable silyl group-containing terminal group to the terminals of a specified polyoxyalkylene chain through an urethane linkage and capable of providing a cured material having a high extension. **CONSTITUTION:** A polyoxyalkylenepolyol having 5-35mg KOH/g hydroxyl number x, <=0.07meq/g total degree of unsaturation y, 2-8 hydroxyl number, >=60wt. % >=3C oxyalkylene group content and satisfying y<=0.9/(x-10) is reacted preferably with a hydrolyzable silyl group and an isocyanate group-containing compound to obtain a hydrolyzable silyl group-containing polyether compound in which the hydrolyzable silyl group-containing terminal residue is bonded to 1.3 or more terminals of the above mentioned polyoxyalkylenepolyol-derived polyoxyalkylene chain through an urethane linkage. The obtained compound is blended as a curing component to obtain the objective composition suitable for a sealing agent for buildings, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-47825

⑫ Int.Cl.⁵

C 08 G 18/77
18/83
65/48

識別記号

NF J
NC V
NQ J

府内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
6917-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全10頁)

⑭ 発明の名称 濡氣硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-310734

⑯ 出 願 平1(1989)12月1日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)12月9日 ⑯ 日本(JP) ⑮ 特願 昭63-310149

⑰ 平1(1989)4月11日 ⑯ 日本(JP) ⑮ 特願 平1-89827

⑱ 発 明 者 樋 口 俊 彦 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31

⑲ 発 明 者 仲 野 靖 彦 神奈川県逗子市桜山3-9-8

⑳ 発 明 者 国 井 宣 明 神奈川県横浜市緑区たちばな台2-3-41

㉑ 発 明 者 山 口 芳 之 神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3888-24

㉒ 発 明 者 小 沢 茂 幸 神奈川県横浜市戸塚区原宿町121-15

㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

濡氣硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 水酸基価 ($x \text{ meq/g}$) が 5 ~ 35、給不飽和度 ($y \text{ meq/g}$) が 0.07 meq/g 以下でかつ $y \leq 0.9 / (x - 10)$ 、水酸基数が 2 ~ 8、および炭素数 3 以上のオキシアルキレン基の含有量が 60重量% 以上のポリオキシアルキレンポリオールに由来するポリオキシアルキレン鎖、および該ポリオキシアルキレン鎖の末端の少なくとも平均して 1.3箇所に存在する加水分解性シリル基含有末端残基を有し、該末端残基はポリオキシアルキレン鎖と連結したウレタン結合を有している、加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を硬化成分とする濡氣硬化性樹脂組成物。

2. ポリオキシアルキレンポリオールが、イニシアーターにモノエポキサイドを開環付加重合

させて得られる重合体から成るポリオキシアルキレンポリオールであり、より高水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールの 2 分子以上を多量化して得られるポリオキシアルキレンポリオールではない、請求項第1項記載の濡氣硬化性樹脂組成物。

3. ポリオキシアルキレンポリオールが炭素数 3 ~ 4 のアルキレンオキサイドあるいはそれとエチレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリオキシアルキレンポリオールである、請求項第1項記載の濡氣硬化性樹脂組成物。

4. ポリオキシアルキレンポリオールが複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリオキシアルキレンポリオールである、請求項第3項記載の濡氣硬化性樹脂組成物。

5. 加水分解性シリル基が、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、およびケトキシメ

ート基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を 1 ~ 3 個結合したシリル基である、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

6. 加水分解性シリル基含有末端残基が、加水分解性シリル基とイソシアネート基を有する化合物に由来する残基である、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

7. 加水分解性シリル基とイソシアネート基とを有する化合物が、イソシアネートアルキル基と加水分解性基とを有するシランである、請求項第 6 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

8. 加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと、加水分解性シリル基とイソシアネート基とを有する化合物とを、前者 1 分子当たり平均後者 1.3 分子以上～等当量反応させて得られたものである、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

9. 加水分解性シリル基含有末端残基が、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基と

加水分解性シリル基とを有する化合物の残基、および該活性水素含有基に反応するイソシアネート基とポリオキシアルキレンポリオールの水酸基に反応するイソシアネート基との少なくとも 2 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の残基とを有する、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

10. イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基と加水分解性シリル基とを有する化合物が、水酸基、1 級アミノ基、および 2 級アミノ基から得られた活性水素含有基を有するアルキル基と加水分解性基とを有するシランである、請求項第 9 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

11. 加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと過剰当量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基含有プレポリマー、およびイソシアネート基と反

応しうる活性水素含有基と加水分解性シリル基とを有する化合物を、前者 1 分子当たり平均後者 1.3 分子以上～等当量反応させて得られたものである、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

12. 加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと、イソシアネート基と α 、 β 不飽和基とを有する化合物とを、前者 1 分子当たり平均後者 1.3 分子以上～等当量反応させ、次いで加水分解性基含有ヒドロシランを反応させて得られたものである、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

13. イソシアネート基と α 、 β 不飽和基とを有する化合物が、アリルイソシアネートである、請求項第 12 項記載の温氣硬化性樹脂組成物。

14. 加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物に対し、0.001 ~ 5 wt% の硬化促進触媒を有する、請求項第 1 項記載の温氣硬化性樹脂

組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はウレタン結合を含有し、大気中水分に曝露するとゴム様物質へと硬化しうる加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を硬化成分とする温氣硬化性樹脂組成物に関する

[従来の技術]

2 成分型室温硬化性樹脂としては、チオコール系、ウレタン系などが知られているが、いずれの場合も 2 成分混合後のボットライフ、作業簡便性などの点でいまだ満足しうるものではなく、これらの欠点を解決するために 1 成分型の開発が活発におこなわれている。1 成分型としては、チオコール系、ウレタン系、シリコン系などが一般的であるが、それぞれ硬化特性、接着性、価格などの点で 1 長 1 短があり、いまだ全てを満足するものは見い出されていない。我々は、この中で常温で硬化しうるシリコン系 1 成分型温分硬化性化合物に着目し、これを安

価に得る方法について種々検討を行ってきた。従来シリコーン系1成分型を安価に得る方法として、ポリオキシアルキレンポリオールに過剰当量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基含有プレポリマーに加水分解性シリル基と活性水素含有基とを有する化合物を反応させる方法、同プレポリマーに α 、 β -不飽和基と活性水素含有基とを有する化合物を反応させた後、加水分解性基を有するヒドロシランを反応させる方法、等が知られている (USP 3408321, USP 3448072, USP 3592795, USP 3632557 参照)

[発明の解決しようとする課題]

温分硬化性樹脂をシーリング剤等に使用する場合、硬化物の伸びが大きいことが必要である。この伸びは温分硬化性化合物中の高分子鎖の性質や分子量によって左右される。たとえば、ポリエチル鎖は、凝集性の大きいエーテル結合を多数含み、硬化物の伸びが小さい。ポリオキシアルキレン鎖のエーテル結合は凝集性が小さ

いので大きな伸びをもたらす。一方、高分子鎖の分子量が大きいほど大きな伸びをもたらす。しかし、ポリオキシアルキレンポリオールは、その主たるオキシアルキレン基である炭素数3以上のオキシアルキレン基を形成する開環付加重合反応の副反応のため、高分子量のポリオキシアルキレンポリオールの製造は困難である。例えば、ポリオキシプロピレンジオールの分子量は、通常3000以下である。ポリオキシアルキレンポリオールの分子量を高めるために、ポリオキシアルキレンポリオールの多量化が採用されている。この多量化に用いられるポリオキシアルキレンポリオールはジオールであり、3以上の水酸基を有するポリオールの多量化は分岐数が増大するので用いられない。多量化の代表例は、ポリイソシアネート化合物による多量化である。即ち、ポリオキシアルキレンジオールとポリイソシアネート化合物を反応させる際、ポリイソシアネート化合物の過剰当量分をより少なくし、高分子量のプレポリマーを製造する

方法が用いられている。しかし、この方法は、ポリオキシアルキレン鎖の間に多数のウレタン結合をもたらし、このウレタン結合の凝集性のため硬化物の伸びは小さい。ポリオキシアルキレンジオールをエーテル結合のみで多量化する方法（例えば、水酸基をナトリウムアルコキサイドとし、ジクロルメタンと反応させる方法：特開昭62-240320号公報参照）が知られていたが、しかしこの方法は、繁雑な方法であり、高コストである。さらに多量化における生成物の分子量の調節が困難であり生成多量化物の分子量分布が広い。

[課題を解決するための手段]

本発明は、伸びの大きい硬化物を与える加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物からなる温気硬化性樹脂を提供するものである。本発明におけるこのポリエーテル化合物は、分子量の極めて大きいポリオキシアルキレンポリオールを原料とし、この末端水酸基を加水分解性シリル基含有残基に変換して得られるものであ

り、この残基はポリオキシアルキレン鎖と連結するウレタン結合を有している。このウレタン結合は、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基とイソシアネート基が反応して生じるものである。すなわち本発明は下記発明である。

水酸基値 ($x \text{ mgKOH/g}$) が5~35、総不飽和度 ($y \text{ meq/g}$) が0.07meq/g以下かつ $y \leq 0.9/(x-10)$ 、水酸基数が2~8、および炭素数3以上のオキシアルキレン基の含有量が50重量%以上のポリオキシアルキレンポリオールに由来するポリオキシアルキレン鎖、および該ポリオキシアルキレン鎖の末端の少なくとも平均して1.3箇所に存在する加水分解性シリル基含有末端残基を有し、該末端残基はポリオキシアルキレン鎖と連結したウレタン結合を有している、加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を硬化成分とする温気硬化性樹脂組成物。

本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキシドが反応しうる官能基を2以上有するイニシエーターにアルキレン

オキシドを開環付加重合させて得られるものである。通常この場合はアルカリ金属水酸化物などのアルカリ触媒を用いて製造されている。しかし、この触媒を用いて製造すると、後述のように不飽和度の高いポリオキシアルキレンポリオールが生成し、その生成割合が高くなることより、極めて高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを製造することは困難である。本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、後述のような触媒を用いて得られる不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールである必要がある。

また、本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、イニシエーターの残基、アルキレンオキシドに由来する多数のオキシアルキレン基からなるポリオキシアルキレン鎖、およびポリオキシアルキレン鎖末端に存在する水酸基を有する。ポリオキシアルキレン鎖中には前記したウレタン結合の他、ポリオキシアルキレンポリオールの多量化によって生じる結合を実質

的に含まないことが好ましい。

本発明においては、原料として用いるポリオキシアルキレンポリオールとして水酸基価(x_{OH}/g)が5～35の範囲にあって総不飽和度($y_{meq/g}$)が $0.07meq/g$ 以下かつ $y \leq 0.9/(x-10)$ であるものを用いる事が肝要である。この様な高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを用いることによってはじめて、高分子量の加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を得る事が可能となる。これをシーリング剤として用いた場合には、硬化物の性質を非常に伸びの大きなものとする事ができ、幅広い用途に適用できるようになる。又、総不飽和度が $0.07meq/g$ 以下かつ $y \leq 0.9/(x-10)$ であるポリオキシアルキレンポリオールを用いる事によって副生物としての不飽和モノオールにもとづく物性の低下をも避ける事ができる。

上記式において、 x が約22.9で y が0.07となる。従って、本発明において、 x が約22.9～35の範囲では y は上記式に従い、 x が約22.9以下

1 1

では y は0.07以下である。本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールのより好ましい水酸基価(x)は5～28であり、特に5～24である。更に、総不飽和度(y)のより好ましい上限は0.04である。また、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数(以下、Nで表わすこともある)、即ち1分子当たり平均の水酸基の数は、2～8であり、より好ましくは2～4である。後述のように、本発明においては、ポリオキシアルキレンポリオール中のオキシアルキレン基として、炭素数3以上のオキシアルキレン基を60重量%以上、特に70重量%以上有する。他のオキシアルキレン基、即ちオキシエチレン基は親水性であるので、その量が多いと最終的な硬化樹脂の物性に好ましくない影響を与える。炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドあるいは2,3-ブチレンオキシドに由来する炭素数3～4のオキシアルキレン基が好ましい。特に好ましくは、1,2-プロピレンオキシド

1 2

(以下、単にプロピレンオキシドという)に由来するオキシプロピレン基である。1,2-ブチレンオキシドあるいは2,3-ブチレンオキシド(以下两者を単にブチレンオキシドという)はプロピレンオキシドの一部ないし全部に代替えしうる。エチレンオキシドは他のアルキレンオキシドと併用して用いることができる。ポリオキシアルキレンポリオール中のオキシエチレン基の量は多くとも40重量%である。

なお、ポリオキシアルキレンポリオール中に2種以上のオキシアルキレン基が存在する場合は、それらはランダム状あるいはブロック状に存在しうる。ポリオキシアルキレンポリオールは通常その製造の際の副反応により不飽和モノオールを有している。一般的にいえば、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価を下げる程、その不飽和度は高くなる。なぜなら、水酸基価の低いもの程、ポリオキシアルキレンポリオールの主たるオキシアルキレン基である炭素数3以上のオキシアルキレン基、特にオキシプロ

ロビレン基、の量が多くなるため、その製造時の炭素数3以上のアルキレンオキシドの反応量が多くなり、それに伴い、同アルキレンオキシドの副反応（不飽和基を生じる副反応）も多く生じ不飽和度が高くなるからである。この炭素数3以上のアルキレンオキシドの副反応は、反応触媒がアルカリ金属化合物（水酸化アルカリ）などのアルカリ触媒の場合に生じ易い。特に低不飽和度かつ低水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールをアルカリ触媒を用いて製造することは不可能に近く、好ましくは他の触媒を用いてポリオキシアルキレンポリオールが製造される。この触媒としては、たとえば金属ポリフィリン（US4654417参照）、LiPF₆（特開昭60-197726号公報参照）、複合金属シアン化物錯体、金属と3座配位以上のキレート化剤との錯体（特開昭60-197726号公報参照）などがある。特に好ましくはヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属シアン化物錯体触媒が用いられる。この触媒およびそれを使用したポ

リオキシアルキレンポリオールの製造方法については、たとえば下記特許に記載されている。

USP 3278457, USP 3278458, USP 3278459,
USP 3427334, USP 3427335, USP 3829505,
USP 3941849, USP 4355188, USP 4472560,
USP 4721818

上記のポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキシド単独を開環付加重合させる方法や多価のイニシエーターにアルキレンオキシドを開環付加重合させる方法で製造されるものであり、アルキレンオキシドとしては好ましくはプロピレンオキシドとブチレンオキシドの少なくとも1種またはそれとエチレンオキシドとが用いられる。特に好ましくは、プロピレンオキシドのみ、あるいはそれとエチレンオキシドとが用いられる。

上記ポリオキシアルキレンポリオールを製造する場合に使用される多価のイニシエーターとしては、多価アルコール、多価フェノール、ボリアミン、アルカノールアミンなどがある。た

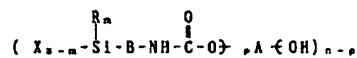
15

とえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブロピレングリコール、ジブロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、シュークロース、ビスフェノールA、エチレンジアミン、およびこれの少なくとも1種にアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量（即ち高水酸基価）のポリオキシアルキレンポリオールである。これらイニシエーターは1種は勿論、2種以上併用してもよい。特に好ましい多価のイニシエーターは、多価アルコール、多価フェノール、およびこれらのいずれかにアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量のポリオキシアルキレンポリオールである。

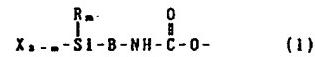
以下、本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールをA(OH)_nで表わす。Aはポリオキシアルキレンポリオールから水酸基を除いた

16

たn値の残基、nは水酸基数Nである。後述式(1)で表わされる加水分解性シリル基含有末端残基を有する加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物は下記式で表わされる化合物が好ましい。pは1.3～nの整数で、より好ましくはp=1.5～nである。



本発明における加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレンポリオール化合物は、下記式(1)で表わされる加水分解性シリル基含有末端残基を1分子中に平均して少なくとも1.3個、好ましくは少なくとも約1.5個有する。



この残基は、ポリオキシアルキレン鎖末端の水酸基を除いたポリオキシアルキレン鎖に連結している。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリオールの2以上の好ましくはすべての水酸基の代わりにその位置にこの残基が存在する。

m は好ましくは、0, 1, あるいは2の整数である。より好ましい m は0あるいは1である。Bは、2価の有機基あるいは結合手段（即ち、SIとNHが直接結合）であり、Bはウレタン結合、ウレア結合、その他の結合を有する2価の有機基であってもよい。式中Rは1価の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基等の低級アルキル基である。Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。これらの内炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下のアルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。具体的加水分解性シリル基としては、例えば下記のものが挙げられる。

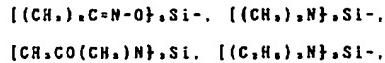
19

、 R' は2価の有機基を意味する。 R' としては、炭素1～17の2価の有機基あるいは結合手段が好ましく、特に2価の炭化水素基である。この炭化水素基は芳香核を含んでいてもよい。好ましい炭化水素基は、アルキレン基であり、炭素数1～8のアルキレン基、特に炭素数2～6のアルキレン基であり、たとえばジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などのポリメチレン基が好ましい。さらに R' としてはウレタン結合、ウレア結合、その他のイソシアネート基と活性水素含有基との反応で生じる結合を含む有機基であってもよく、この場合については、後述(iii)で説明する。

また、この方法に適用できる化合物(a)は上記式(2)で表わされる化合物に限定されるものではなく、2個以上の加水分解性シリル基とイソシアネート基を有する化合物、2個以上のイソシアネート基と加水分解性シリル基を有する化合物等であってもよい。

R' が炭化水素基あるいは結合手段である化合物

トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリブトキシシリル基、メチルジブトキシシリル基、トリス(2-メトキシエトキシ)シリル基、トリアセトキシシリル基、メチルジアセトキシシリル基、



前記式(1)で表わされる残基を有するポリオキシアルキレン化合物は、例えば下記の方法で形成される。

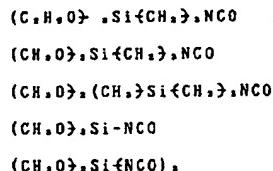
(i) 加水分解性シリル基とイソシアネート基を有する化合物(a)とポリオキシアルキレンポリオールを反応させる。この化合物(a)は、例えば下記式(2)で表わされる化合物である。



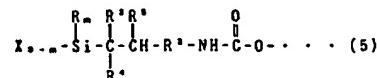
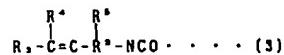
この場合、前記式(1)におけるBは、上記 R' に一致する。 X, R, n は前記式(1)と同じものを

20

(e) の具体例を下記に示すが、化合物(e)はこれら化合物に限定されるものではない。



(ii) α, β -不飽和基とイソシアネート基を有する化合物(b)とポリオキシアルキレンポリオールを反応させた後、加水分解性基を有するヒドロシラン(c)と反応させる。この化合物(b)およびヒドロシラン(c)は例えば下記式(3), (4)で表わされるものであり、生じる残基は下記式(5)で表わされる。



R^2 は 2 個の有機基であり、好みしくは低級アルキレン基である。 R^3, R^4, R^5 はそれぞれ水素原子あるいは低級アルキル基である。 R^6 は R^1 と同様の炭素数 1 ~ 17 の 2 個の有機基が好みしく、特に 2 個の炭化水素基である。この炭化水素基は芳香族を含んでいてもよい。好みしい炭化水素基は、アルキレン基であり、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、特に炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基であり、例えばジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のポリメチレン基が好みしい。さらに R^7 としては、ウレタン結合、ウレア結合、その他の活性水素含有基との反応で生じる結合を含む有機基であってもよく、この場合については後述(1v)で説明する。

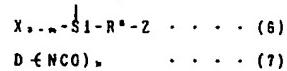
化合物(d) としては、例えばアリルイソシアネート、2-イソシアネートメチルメタクリレート、イソプロペニルジメチルベンジルイソシアネートなどがあり、アリルイソシアネートが最も好みしい。ヒドロシラン(c) としては、前記した加水分解性シリル基を有するヒドロシラン

が好みしい。また、ヒドロシラン(c) として、X が塩素原子等のハロゲンであるハロヒドロシランを用いて、式(5) の残基を形成した後ハロゲンをアルコキシ基等のハロゲン以外の加水分解性シリル基に変換することができる。ヒドロシラン(c) と α, β -不飽和基との反応は、白金等の公知の触媒を用いて行なうことができる。

(iii) 加水分解性シリル基とイソシアネート基と反応しうる活性水素含有基とを有する化合物(d)、ポリイソシアネート化合物(e)、およびポリオキシアルキレンポリオールとを同時にあるいは順次反応させる。活性水素含有基としては、たとえば水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、カルボキシル基、メルカブト基等があり、特に水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基が好みしい。上記化合物(d)、ポリイソシアネート化合物(e) としては、例えば下記式(6)、(7) で表わされるものである。

R_m

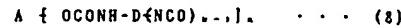
2.3



X, R, m は前記式(1)と同じものであり、R⁸は2個の有機基、Z は活性水素含有基、D はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた残基、k は2以上の整数である。R⁸としては、R¹やR²と同様2個の炭化水素基が好みしく、特に炭素数1~8、更には炭素数2~6のアルキレン基が好みしい。最も好みしくは、炭素数2~6のポリメチレン基である。D は、芳香族、脂肪族、脂環族等のポリイソシアネート化合物の残基であり、k は2~4の整数、特に2であることが好みしい。上記3者の反応は同時に行なうことができるが、好みしくは順次反応させる。ポリオキシアルキレンポリオールと過剰当量のポリイソシアネート化合物(e) を反応させてイソシアネート基含有プレポリマーを製造し、これに化合物(d) を反応させて目的化合物を得ることができる。ポリオキシアルキ

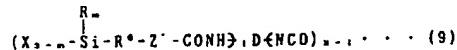
2.4

ンポリオールはポリイソシアネート化合物(e) と反応して多量化することもあるが、多量化はポリオキシアルキレン鎖の間に2以上のウレタン結合をもたらす。この多量化はあまり好みしないので、たとえ多量化が起こったとしてもこの多量化は少ないことが好みしい。従って、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基1個に対し、1分子のポリイソシアネート化合物(e) が反応する割合で反応させることが好みしい。好みしくは、ポリオキシアルキレンポリオール1モルに対しNモル以上のポリイソシアネート化合物(e) を反応させ、必要により未反応のポリイソシアネート化合物(e) を除去する。これにより下記式(8) で表わされるプレポリマーが得られ、これに化合物(d) を反応させて目的物を得る。



順次反応させる第2の方法は、化合物(d) とポリイソシアネート化合物(e) をイソシアネート基が少なくとも1個残る割合で反応させ、こ

の生成物をポリオキシアルキレンポリオールと反応させる方法である。化合物(d)とポリイソシアネート化合物(e)の反応により、下記式(9)で表わされる生成物が生じる。



ただし、1はkより小さい1以上の整数、Z'はZより水素原子を除いたもの。

式(9)において、k-1が1の場合、前記(i)における式(2)の化合物と同様に、この式(9)で表わされる化合物をポリオキシアルキレンポリオールと反応させて目的物を得ることができる。化合物(d)としては、たとえば下記の化合物がある。

マー-アミノプロピルトリメトキシラン、マー-アミノプロピルトリエトキシラン、マー-アミノプロピルメチルジメトキシラン、N-アミノエチルアミノプロピルトリメチルシラン、N-アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシラン、1,3-ジアミノイソプロ

ピルトリメトキシラン、マー-ヒドロキシプロピルトリメトキシラン、マー-メルカブトプロピルトリメトキシラン、
ポリイソシアネート化合物(e)としては、例えば下記の化合物がある。

トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、

上記ポリイソシアネートのプレポリマー型変性体、ヌレート型変性体、カルボンシミド変性体、その他の変性体。

(iv)前記(iii)の方法における化合物(d)の代わりに、α、β-不飽和基と活性水素含有基を有する化合物(f)を用い、これとポリイソシアネート化合物(e)とポリオキシアルキレンポ

27

リオールより(iii)に記載の方法でα、β-不飽和基を有するポリオキシアルキレン化合物を製造し、次いで前記(ii)におけるヒドロシラン(c)をこのα、β-不飽和基に反応させて加水分解性シリル基を形成させる。この化合物(f)は、たとえば下記式(10)で表わされる化合物である。



R^{*}、R¹、R²、R³およびZは前記と同じ意味を表わす。化合物(f)としては、たとえばアリルアルコールやアリルアミンがある。

本発明における加水分解性シリルポリエーテル化合物は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。硬化機構はまず加水分解性基Xが水酸基で置換され次いでこのSiOH基同士が縮合して架橋を生じ、シロキサン結合(Si-O-Si)が形成されるか又はSiOH基とSIX基との反応によってシロキサン結合とHXが形成されて硬化するかのどちらかである。

28

加水分解速度は大気温度、相対湿度、加水分解性基の種類によって変わってくる。したがって使用条件に応じて、適切な加水分解性基を選択しなければならない。

又、この硬化性のポリエーテル化合物は保存時においては、乾燥N₂中におくなど極力水分との接触を避けねばならない。

硬化反応にあたっては、硬化促進触媒を使用してもしなくてもよい。硬化促進触媒としてはアルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のごときカルボン酸の金属塩：ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等の如きアミン塩：ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。より好ましくは、この触媒をポリエーテル化合物に対し、0.01～5wt%配合する。

本発明のポリエーテル化合物には更に必要であれば補強剤、充填剤、可塑剤、タレ止め剤、架橋剤などを含ませてもよい。補強剤としてはカーボンブラック、微粉末シリカなどが、充填

剤として炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカなどが、可塑剤としてはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、塩素化パラフィン及び石油系可塑剤などが、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料及びフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカなどがあげられる。架橋剤としては、前記ヒドロシランの水素原子が加水分解性基あるいはアルキル基に変換された化合物、例えばメチルトリメトキシシランやテトラエトキシシランがある。

本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、建造物、航空機、自動車等の被覆組成物およびシーリング組成物またはこれ等の類似物として好適に使用する事ができる。

【実施例】

後述実施例、比較例に使用したポリオキシアルキレンポリオールを以下の方で合成した。即ち、分子量 400~600 のポリオキシプロピレンポリオールをイニシエーターとし、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体からなる複合金属シアノ化物錯体を触媒としてイニシエーターにプロピレンオキシドを開環付加重合させた。その後、精製して、下記ポリオール A, B, C を得た。

また、下記ポリオール F は通常のアルカリ触媒を用いて合成したポリオキシアルキレンポリオールである。

ポリオール A :

水酸基価 12.5mgKOH/g、総不飽和度 0.020 meq/g のポリオキシプロピレンジオール。

ポリオール B :

水酸基価 6.3mgKOH/g、総不飽和度 0.025 meq/g のポリオキシプロピレンジオール。

ポリオール C :

3 1

水酸基価 5.6mgKOH/g、総不飽和度 0.027 meq/g のポリオキシプロピレントリオール。

ポリオール D :

水酸基価 65.0mgKOH/g、総不飽和度 0.038 meq/g のポリオキシプロピレンジオール。

実施例 1

ポリオール A 500部（重量部：以下同様）にアリルイソシアネート 9.2部を加え、これを窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50℃にて反応を続け、末端不飽和基含有ポリオールを得た。

次いで得られた生成物にメチルジメトキシシラン 13.0部および白金・エチレン錯体 0.003部を加え 100℃、1 時間攪拌下反応せよ。反応終了後未反応メチルジメトキシシランを減圧下留去し、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 5 部を加え、1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 2

ポリオール A 500部にイソシアネートプロピ

3 2

ルメチルジメトキシシラン $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 21.0部を加え、窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50℃にて反応を続けた。反応終了後、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 5 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 3

ポリオール B 500部にイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 10.5 部を加え、窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50℃にて反応を続けた。反応終了後、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 5 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 4

ポリオール B 500部にイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 8.4部を加え、窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50℃にて反応を続けた。反応終了後、硬化触媒としてジブチ

ル錫ジラウレート 5 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 5

ポリオール C 500部にイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 9.5部を加え、窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50°C にて反応を続けた。反応終了後、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 5 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

比較例 1

ポリオール D 500部にイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 11.3部を加え、窒素気流下、IRにて NCO 基が検出されなくなるまで 50°C にて反応を続けた。反応終了後、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 5 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 6

ポリオール A 100部を攪拌機、温度計および

窒素導入管を備えた 1 ヲの 3 口フラスコにとり、これに 2,4-トリレンジイソシアネート 3.9 部を加え 窒素気流下にて 80°C で 8 時間反応させて $\text{NCO}\% = 0.8\%$ のプレポリマーを得た。続いてこのプレポリマー 100 部に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 3.4 部を 80°C で 5 時間反応させ、しかる後硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 1.0 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

実施例 7

ポリオール B 100部を攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた 1 ヲの 3 口フラスコにとり、これに 2,4-トリレンジイソシアネート 1.9 部を加え 窒素気流下にて 80°C で 8 時間反応させて $\text{NCO}\% = 0.5\%$ のプレポリマーを得た。続いてこのプレポリマー 100 部に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 2.1 部を 80°C で 5 時間反応させ、しかる後硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 1 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

3 5

実施例 8

ポリオール C 100部を攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた 1 ヲの 3 口フラスコにとり、これに 2,4-トリレンジイソシアネート 1.7 部を加え 窒素気流下にて 80°C で 8 時間反応させて $\text{NCO}\% = 0.4\%$ のプレポリマーを得た。続いてこのプレポリマー 100 部に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 1.7 部を 80°C で 5 時間反応させ、しかる後硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 1 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

比較例 2

ポリオール D 100 部を攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた 1 ヲの 3 口フラスコにとり、これに 2,4-トリレンジイソシアネート 20.5 部を加え 窒素気流下にて 80°C で 8 時間反応させて $\text{NCO}\% = 4.1\%$ のプレポリマーを得た。続いてこのプレポリマー 100 部に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 17.0 部を 80°C で 5 時間反応させ、しかる後硬化触媒としてジブチル錫

3 6

ジラウレート 1 部を加え 1 成分型室温硬化性の合成樹脂を得た。

以上の実施例、比較例の合成樹脂を 50°C、湿度 60% の条件下で硬化させた。硬化物の物性を表 1 に示す。

表 1

合成樹脂	引張強度 (kg/cm ²)	破断時伸び (%)	50% 引張応力 (kg/cm ²)
実施例 1	8.2	160	4.8
	8.6	140	5.2
	7.2	270	3.1
	5.4	430	1.4
	6.0	280	2.1
	8.9	130	5.5
	7.8	250	3.3
	6.8	260	2.3
比較例 1	11.5	40	8.2
	9.0	30	5.3

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一
代理人 安西 雄夫

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)7月28日

【公開番号】特開平3-47825

【公開日】平成3年(1991)2月28日

【年通号数】公開特許公報3-479

【出願番号】特願平1-310734

【国際特許分類第6版】

C08G	18/77	NFJ
	18/83	NGV
	65/48	NQJ

【F I】

C08G	18/77	NFJ
	18/83	NGV
	65/48	NQJ

特許出願用紙

平成8年10月31日

特許庁長官 印

1 事件の表示

平成1年特許明細310734号

2 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (004) 旭硝子株式会社

3 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号 虎ノ門千代田ビル

氏名 登記上 (7179) 内田 明

4 撤回命令の日付 自発補正

5 補正により減少する請求項の数 8

6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の権

明細書の説明の詳細な説明の権

7 補正の内容

別紙のとおり全文訂正明細書を提出する。

(補正の対象の前に記載した事項以外には内容に変更なし)

全文訂正明細書

1. 発明の名称

温気硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) 水酸基 \times (単位: mol KOH/g) が15~35、總不飽和度 γ (単位: mm^2/g) ≤ 0.07 以下でかつ $x > 1.0$ のとき $y = 0.8/(x-1.0)$ 、水酸基数が2~8、および炭素数3以上のオキシアルキレン基の含有量が6.0質量%以上のポリオキシアルキレンポリオールに由来するポリオキシアルキレン基、および該ポリオキシアルキレン基の末端に少なくとも平均して1~3個の加水分解性シリル基含有末端基を有し、該末端基はポリオキシアルキレン基と連結したクレーン構造を有している、加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を硬化液分とする温気硬化性樹脂組成物。

2) ポリオキシアルキレンポリオールが、イニシエーターにモノエボキシドを開環付加重合させて得られる重合体からなるポリオキシアルキレンポリオールであり、より高水酸基数のポリオキシアルキレンポリオールの2分子以上を多量化して得られるポリオキシアルキレンポリオールではない、請求項1記載の温気硬化性樹脂組成物。

3) ポリオキシアルキレンポリオールが複合金属シラン化合物基体触媒の存在下にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである、請求項2記載の温気硬化性樹脂組成物。

4) 加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと、加水分解性シリル基とイソシアネート基とを有する化合物とを、前者1分子当たり後者平均1~3分子以上~等当量反応させて得られたものである、請求項1記載の温気硬化性樹脂組成物。

5) 加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと過剰当量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基含有ブレギマー、およびイソシアネート基と反応しうる活性水素含有基と加水分解性シリル基とを有する化合物を、前者1分子当たり後者平均1~3分子以上~等当量反応させて得られたものである、請求項1記載の温気硬

化性樹脂組成物。

6. 加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物が、ポリオキシアルキレンポリオールと、イソシアネート基と、 α -不飽和基とを有する化合物とを、前者1分子当たり量平均1.3分子以上一等当量反応させ、次いで加水分解性基含有ヒドロシランを反応させて得られたものである、請求項1記載の浸漬硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はクリクル結合を含有し、大気中水分に曝露するとゴム状物質へと硬化しうる加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を液化成分とする浸漬硬化性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

2成分型浸漬硬化性樹脂としては、チオコール系、ウレタン系などが知られているが、いずれの場合も2成分混合後のボットライフ、作業簡便性などの点でいまだ満足しうるものではなく、これらの欠点を解決するために1成分型の開発が活発になされている。1成分型としては、チオコール系、ウレタン系、シリコーン系など一般的であるが、それらは硬化特性、接着性、耐水性などの点で一長一短があり、いまだ全てを満足するものは見出されていない。我々は、このなかで常温で硬化しうるシリコーン系1成分型浸漬硬化性化合物に着目し、これを安価に得る方法について種々検討を行ってきた。

従来シリコーン系1成分型を安価に得る方法として、ポリオキシアルキレンポリオールに過剰当量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基含有アレボリマーに加水分解性シリル基と活性水素含有基とを有する化合物を反応させる方法、即アレボリマーに α 、 β -不飽和基と活性水素含有基とを有する化合物を反応させた後、加水分解性基とヒドロシランを反応させる方法、等が知られている（U.S.P. 9,408,321, U.S.P. 3,448,072, U.S.P. 3,592,795, U.S.P. 3,632,557参照）。

【発明の解決しようとする課題】

浸漬硬化性樹脂をシーリング剤等に使用する場合、硬化物の伸びが大きいこと

が必要である。この伸びは浸漬硬化性化合物中の高分子鎖の性質や分子量によって左右される。例えば、ポリエスチル基は、柔軟性の大きいエチル結合を多数含み、硬化物の伸びが小さい。ポリオキシアルキレン鎖のエチル結合は柔軟性が小さいので大きな伸びをもたらす。一方、高分子鎖の分子量が大きいほど大きな伸びをもたらす。

しかし、ポリオキシアルキレンポリオールは、その主たるオキシアルキレン基である炭素数3以上のオキシアルキレン基を形成する開環付加重合反応のため、高分子量のポリオキシアルキレンポリオールの製造は困難である。例えば、ポリオキシプロピレンジオールの分子量は、通常3,000以下である。ポリオキシアルキレンポリオールの分子量を高めるために、ポリオキシアルキレンポリオールの多量化が用いられている。この多量化に用いられるポリオキシアルキレンポリオールはジオールであり、3以上の水酸基を有するポリオールの多量化は分子数が増すので用いられない。

多量化の代表例は、ポリイソシアート化合物による多量化である。すなわち、ポリオキシアルキレンジオールとポリイソシアート化合物を反応させる際、ポリイソシアート化合物の過剰当量分をより少くし、高分子量のアレボリマーを調達する方法が用いられている。しかし、この方法は、ポリオキシアルキレン鎖に多数のウレタン結合をもたらし、このウレタン結合の調節のため硬化物の伸びが小さい。

ポリオキシアルキレンジオールをユーテル結合のみで多量化する方法（例えば、水酸基含有ナトリウムアルコキシンとジクロルメタンと反応させる方法：特開昭62-240320参照）が知られていたが、この方法は、繁雑な方法であり、高コストである。さらに多量化における生成物の分子量の調節が困難であり生成多量化物の分子量分布が広い。

【課題を解決するための手段】

本発明は、伸びの大きい硬化物を与える加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を液化成分とする浸漬硬化性樹脂組成物を提供する。本発明におけるこのポリエーテル化合物は、分子量のきわめて大きいポリオキシアルキレンポリオールを原料とし、この末端水酸基を加水分解性シリル基含有末端基に変換して得

られるものであり、この末端基はポリオキシアルキレン鎖と連結するウレタン結合を有している。このウレタン結合は、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基とイソシアネート基が反応して生じるものである。すなわち本発明は下記発明である。

水酸基基 x （単位：mg KOH/g）が5～35、総不飽和度 y （単位：meq/g）が0.07以下かつ $x > 10$ のとき $y \leq 0.9/(x-10)$ 、水酸基数が2～8、および炭素数3以上のオキシアルキレン基の含有量が60重量%以上のポリオキシアルキレンポリオールに由来するポリオキシアルキレン鎖、および該ポリオキシアルキレン鎖の末端に少なくとも平均して1.3個の加水分解性シリル基含有末端基を有し、該末端基はポリオキシアルキレン鎖と連結したウレタン結合を有している、加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を液化成分とする浸漬硬化性樹脂組成物。

本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキシドが反応しする官能基を2以上有するイニシエーターにアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるものである。通常この場合はアルカリ金属水酸化物などのアルカリ触媒を用いて製造されている。しかし、この触媒を用いて製造すると、後述のように不飽和度の高いポリオキシアルキレンポリオールが生成し、その生成割合が大きくなることより、きわめて高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを製造することは困難である。本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、後述のような触媒を用いて得られる不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールである必要がある。

また、本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは、イニシエーターの残基、アルキレンオキシドに由来する多量のオキシアルキレン基からなるポリオキシアルキレン鎖、およびポリオキシアルキレン鎖末端に存在する水酸基を有する。ポリオキシアルキレン鎖中には前記したウレタン結合の他、ポリオキシアルキレンポリオールの多量化によって生じる結合を実質的に含まないことが好ましい。

本発明においては、原料として用いるポリオキシアルキレンポリオールとして水酸基基 x （単位：mg KOH/g）が5～35の範囲にあって、総不飽和度 y

（単位：meq/g）が0.07以下かつ $x > 10$ のとき $y \leq 0.9/(x-10)$ であるものを用いることが肝要である。このような高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを用いることによってはじめて、高分子量の加水分解性シリル基含有ポリエーテル化合物を得ることが可能となる。これをシーリング剤として用いた場合には、硬化物の性質を非常に伸びの大きなものにでき、幅広い用途に適用できるようになる。

また、総不飽和度が0.07以下かつ $x > 10$ のとき $y \leq 0.9/(x-10)$ であるポリオキシアルキレンポリオールを用いることによって耐久性としての不飽和モノオールに基づく物性の低下をもけることができる。

上記式において、 x が約2.2.9で y が0.07となる。したがって、本発明において、 x が約2.2.9～3.6の範囲では y は上記式に従い、 x が約2.2.9以下では y は0.07以下である。

本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールのより好ましい水酸基基 x は5～28である、特に5～24である。さらに、総不飽和度 y のより好ましい上限は0.04である。また、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数（以下、Nで表すこともある）、すなわち1分子当たり平均の水酸基の数は、2～8であり、より好ましくは2～4である。

後述のよう、本発明においては、ポリオキシアルキレンポリオール中のオキシアルキレン基として、炭素数3以上のオキシアルキレン基を60重量%以上有し、好ましくは70重量%以上有する。尚のオキシアルキレン基、すなわちオキシエチレン基は親水性であるので、その量が多いと最終的な硬化性樹脂の物性に好ましくない影響を与える。

炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、1,2-ブロビレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドまたは2,3-ブチレンオキシドに由来する炭素数3～4のオキシアルキレン基が好ましい。特に好ましくは、1,2-ブロビレンオキシド（以下、単にブロビレンオキシドという）に由来するオキシプロピレン基である。1,2-ブチレンオキシドまたは2,3-ブチレンオキシド（以下両者を単にブチレンオキシドという）はブロビレンオキシドの一端ないし全部に代替しうる。エチレンオキシドは他のアルキレンオキシドと併用できる。ポリオキシ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.